

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-214682

(43)公開日 平成10年(1998) 8月11日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 5 B 33/00

C 2 3 C 14/56

H 0 5 B 33/10

識別記号

F I

H 0 5 B 33/00

C 2 3 C 14/56

H 0 5 B 33/10

F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平9-16564

(22)出願日 平成9年(1997) 1月30日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 棚村 満

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 重野 剛

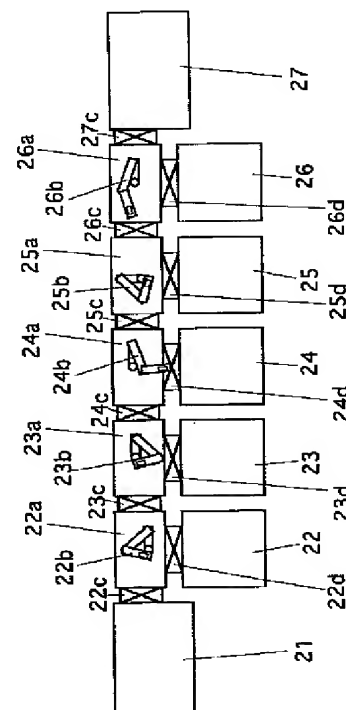
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子の製造装置及び製造方法

(57)【要約】

【課題】 発光寿命特性に優れた有機電界発光素子を量産性良く、低コストで効率的に製造する。

【解決手段】 作業用真空室22とロボットアーム22bを備える搬送用真空室22aとが、ゲートバルブ22dで連結された移送及び蒸着用ユニットをゲートバルブ23cで複数個連結した有機電界発光素子の製造装置。この製造装置により、基板を大気に晒すことなく、基板上に有機発光層を含む層状堆積物を形成しかつシーリングを行う。

【効果】 有機電界発光素子を陽極のパターン形成後からシーリングまでの各工程及びその移行工程も含めて一貫して基板を大気に晒すことなく実施することで、各層状堆積物が大気中の水分や酸素に接触するのを防止して、発光寿命特性に優れた有機電界発光素子を生産性良く、かつ低コストで製造できる。ユニットの増設も容易に行える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に複数の層状堆積物を設けてなる有機電界発光素子を製造するための装置において、基板の搬入口及び搬出口を有した搬送用真空室と、該搬送用真空室内に真空伝達遮断可能かつ前記基板が通過可能なバルブを介して連なっている作業用真空室と、該搬送用真空室内に設置されており、基板を、前記搬入口から該作業用真空室内に移送し、かつ該作業用真空室から前記搬出口へ移送する移送手段と、該作業用真空室内に設けられた、該層状堆積物形成用処理手段と、を有する移送及び処理用の第1ないし第nのユニットを備えた有機電界発光素子製造装置であって、第1のユニットの搬入口から該製造装置内に導入された基板が該ユニットを通過して第nのユニットまで移送されるように、基板移送方向上流側のユニットの搬出口が基板移送方向下流側のユニットの搬入口に対し接続されていることを特徴とする有機電界発光素子の製造装置。

【請求項2】 基板上に複数の層状堆積物を設けると共にこの層状堆積物を囲むシール部材を設けてなる有機電界発光素子を製造するための装置であって、1つの層状堆積物を設けた後、大気に晒すことなく次の層状堆積物を設けるようにした有機電界発光素子の製造装置において、すべての層状堆積物を形成した後、大気に晒すことなく前記シール部材を設けるための設備を備えたことを特徴とする有機電界発光素子の製造装置。

【請求項3】 請求項2において、前記層状堆積物を基板上に設けるための装置が請求項1に記載の製造装置であることを特徴とする有機電界発光素子の製造装置。

【請求項4】 基板と、該基板上に層状に堆積形成された少なくとも陽極、有機発光層及び陰極を有する層状堆積物と、該層状堆積物を囲むシール部材とを備えてなる有機電界発光素子を製造する方法において、該層状堆積物のうち少なくとも有機発光層及び陰極を真空槽内で大気に晒すことなく形成した後、大気に晒すことなく前記シール部材を設けることを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子の製造装置及びその製造方法に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型発光素子を製造する装置及び方法であって、発光寿命特性に優れた有機電界発光素子を量産性良く、低コストで効率的に製造する装置及び方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】有機電界発光素子は、自発光、薄型、高視野角などの特徴を有し、新しい平面型発光源ないし表示素子として注目されている。

【0003】従来、有機電界発光素子を製造するためには、ガラス基板上にITO（インジウム・スズ酸化物）などの透明導電膜をスパッタ等の方法で形成した後、パターン加工して下部電極を形成し、この基板を真空蒸着槽内に設置して加熱蒸着などの方法で有機発光層等を形成した後、該真空槽からいったん取り出して別の真空槽で金属層や保護層等を形成し、その後この真空槽から取り出して素子部のシーリングを行っていた。

【0004】上記従来の方法では、有機正孔輸送層、有機発光層、陰極、保護層等の多層構造を形成するために、真空槽をその都度真空から常圧に戻して、原料を入れ替えたりマスクを交換したりする必要があった。また、真空槽を複数用意した場合でも、真空槽間の基板の入れ替えが必要であった。このため、先の蒸着と次の蒸着との間で基板が大気に晒され、蒸着層が大気中の酸素や水分に暴露されるため、素子の特性が低下するという問題があった。また、真空槽の真空引きと常圧解放を繰り返すため、製造時間が長く、生産効率が悪いという問題点もあった。

【0005】これらの問題点を解決する方法として、透明導電膜のパターン加工後から保護層の形成までの真空蒸着工程を一貫して行うことを目的に、1つの真空搬送槽を中心とし、その周りに真空蒸着槽を複数個配置して、その間を真空状態を保ったまま基板の受け渡しをして順次蒸着する方法が試みられている（特開平8-111285号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この方法では、搬送槽の周りに配置できる蒸着槽の数に限りがある；基板サイズが大きくなると特に搬送槽が巨大化する構造上の特徴から、量産機には向かない；基板は、保護層形成後、シール工程の前に真空槽から外に排出され、大気に晒されてしまうため、素子の長寿命化が難しい；等の問題点があった。

【0007】本発明者は上記従来の問題点を解決し、特性の優れた有機電界発光素子を低コストで量産性良く、製造することができる装置及び方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1の有機電界発光素子の製造装置は、基板上に複数の層状堆積物を設けてなる有機電界発光素子を製造するための装置において、基板の搬入口及び搬出口を有した搬送用真空室と、該搬送用真空室内に真空伝達遮断可能かつ前記基板が通過可能なバルブを介して連なっている作業用真空室と、該搬送用真空室内に設置されており、基板を、前記搬入口から該作業用真空室内に移送し、かつ該作業用真空室から前記搬出口へ移送する移送手段と、該作業用真空室内に設けられた、該層状堆積物形成用処理手段と、を有する移送及び処理用の第1ないし第nのユニットを備えた有

機電界発光素子製造装置であって、第1のユニットの搬入口から該製造装置内に導入された基板が該ユニットを
通って第nのユニットまで移送されるように、基板移送
方向上流側のユニットの搬出口が基板移送方向下流側の
ユニットの搬入口に対し接続されていることを特徴とす
る。

【0009】この有機電界発光素子の製造装置であれ
ば、第1のユニットの搬送用真空室、第1のユニットの
作業用真空室、第1のユニットの搬送用真空室、第2の
ユニットの搬送用真空室、第2のユニットの作業用真空
室及び第2のユニットの搬送用真空室、……第(n-
1)のユニットの搬送用真空室、第nのユニットの搬送
用真空室、第nのユニットの作業用真空室、第nのユニ
ットの搬送用真空室の順で基板を順次移送することによ
り、基板を大気に晒すことなく、真空状態を維持して層
状堆積物を効率的に形成することができる(なお、任意
のユニットの作業用真空室を経由せずに層状堆積物を形
成していくことも可能であるし、あるいは、例えば第3
のユニットから第2のユニットに戻って層状堆積物を形
成することも可能である)。

【0010】しかも、この移送及び処理用のユニット
は、搬送用真空室により接続されているため、任意の数
を連結することができ、層状堆積物を形成するための作
業用真空室数が制限されることはない。このユニットの
増設も容易で蒸着する層状堆積物の増加にも容易に対応
でき、製造コストを抑えることができる。また、基板サ
イズが大きい場合でも、搬送用真空室が巨大化すること
もない。

【0011】請求項2の有機電界発光素子の製造装置
は、基板上に複数の層状堆積物を設けると共にこの層状
堆積物を囲むシール部材を設けてなる有機電界発光素子
を製造するための装置であって、1つの層状堆積物を設
けた後、大気に晒すことなく次の層状堆積物を設けるよ
うにした有機電界発光素子の製造装置において、すべての
層状堆積物を形成した後、大気に晒すことなく前記シ
ール部材を設けるための設備を備えたことを特徴とす
る。

【0012】この有機電界発光素子の製造装置であれ
ば、基板に層状堆積物を形成した後、この層状堆積物を
囲むシール部材を、基板を大気に晒すことなく設けるこ
とができ、発光寿命特性に優れた有機電界発光素子を製
造することができる。

【0013】この装置において、基板上に層状堆積物を
設けるための装置は前記請求項1に記載の製造装置であ
ることが好ましい。

【0014】請求項4の有機電界発光素子の製造方法
は、基板と、該基板上に層状に堆積形成された少なくと
も陽極、有機発光層及び陰極を有する層状堆積物と、該
層状堆積物を囲むシール部材とを備えてなる有機電界発
光素子を製造する方法において、該層状堆積物のうち少

なくとも有機発光層及び陰極を真空槽内で大気に晒すこ
となく形成した後、大気に晒すことなく前記シール部材
を設けることを特徴とする。

【0015】この方法では、層状堆積物の形成からシ
ール部材の形成まで、一貫して基板を大気に晒すことな
く行うため、著しく発光特性及び発光寿命特性に優れた有
機電界発光素子を製造することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に図面を参照して本発明の実
施の形態を詳細に説明する。

【0017】まず、図2〜5を参照して本発明で製造さ
れる有機電界発光素子の構成を説明する。

【0018】図2〜4は本発明で製造される有機電界発
光素子の有機電界発光素子本体の構造例を示す模式的な
断面図であり、図5はこのような有機電界発光素子本体
をシール部材でシーリングしてなる有機電界発光素子を
示す模式的な断面図である。

【0019】図2〜5において、1は基板、2は陽極、
3は有機発光層、3aは正孔輸送層、3bは電子輸送
層、3cは正孔注入層、4は陰極、5は保護層、6はシ
ール剤、7は背面ガラス、10、10A、10Bは有機
電界発光素子本体である。

【0020】基板1は有機電界発光素子の支持体となる
ものであり、光学特性、耐熱性、表面精度、機械的強
度、軽量性、ガスバリア性などの特性に優れていること
が要求される。基板1としては、一般に、石英やガラス
の板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシート
などが用いられるが、ガラス板や、ポリエステル、ポリ
メタアクリルレート、ポリカーボネート、ポリサルホン
などの透明な合成樹脂基板が好適である。

【0021】基板1上に形成された陽極2は、有機発光
層3への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極
2は、通常、アルミニウム、金、銀、白金、ニッケル、
パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズ
の酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化
金属、カーボンブラック、或いは、ポリ(3-メチルチ
オフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高
分子など、好ましくは、インジウム・スズ酸化物(ITO)
により形成される。陽極2の形成は通常、スパッタ
リング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。
銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボン
ブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微
粉末などを用いる場合には、これを適当なバインダー樹
脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2
を形成することもできる。また、導電性高分子を用いる
場合には、電解重合により直接基板1上に薄膜を形成す
るか、基板1上に導電性高分子を塗布することにより、
陽極2を形成することもできる。陽極2は異なる物質を
積層して形成することも可能である。

【0022】陽極2の厚みは、透明性の要求の有無によ

り異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。陽極2が不透明でよい場合には、基板1と同一材料であってもよい。また、陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0023】陽極2の上に形成される有機発光層3は、電界が与えられた電極間において、陽極2から注入された正孔と陰極4から注入された電子を効率よく輸送して再結合させ、かつ、再結合により効率よく発光する材料から形成される。通常、この有機発光層3は発光効率の向上のために、図3に示す様に、正孔輸送層3aと電子輸送層3bに分割した機能分離型にすることが行われる。

【0024】図3に示す機能分離型有機電界発光素子10Aにおいて、正孔輸送層3aの材料としては、陽極2からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、製造時や使用時にトラップとなる不純物が発生しにくいことが要求される。

【0025】このような正孔輸送材料としては、例えば、1, 1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン等の3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン化合物、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族アミン、トリフェニルベンゼンの誘導体でスターバースト構造を有する芳香族トリアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)ビフェニル-4, 4'-ジアミン等の芳香族ジアミン、 α , α ', α' -テトラメチル- α , α' -ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)-*p*-キシレン、分子全体として立体的に非対称なトリフェニルアミン誘導体、ピレニル基に芳香族ジアミノ基が複数個置換した化合物、エチレン基で3級芳香族アミノユニットを連結した芳香族ジアミン、スチリル構造を有する芳香族ジアミン、チオフェン基で芳香族3級アミノユニットを連結したものの、スターバースト型芳香族トリアミン、ベンジルフェニル化合物、フルオレン基で3級アミンを連結したものの、トリアミン化合物、ビスピリジルアミノビフェニル、N, N, N-トリフェニルアミン誘導体、フェノキサジン構造を有する芳香族ジアミン、ジアミノフェニルフェナントリジン誘導体、ヒドラゾン化合物、シラザン化合物、シラナミン誘導体、ホスファミン誘導体、キナクリドン化合物等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、また、必要に応じて2種以上を混合して用いてもよい。

【0026】なお、上記の化合物以外に、正孔輸送層3aの材料として、ポリビニルカルバゾールやポリシラン、ポリフォスファゼン、ポリアミド、ポリビニルトリフェニルアミン、トリフェニルアミン骨格を有する高分子、トリフェニルアミン単位をメチレン基等で連結した高分子、芳香族アミンを含有するポリメタクリレート等の高分子材料を用いることができる。

【0027】正孔輸送層3aは、これらの正孔輸送材料を真空蒸着法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等により成膜することにより、前記陽極2上に積層形成される。

【0028】真空蒸着法で正孔輸送層3aを形成する場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボに対向配置した基板1上の陽極2上に正孔輸送層3aを形成する。

【0029】このようにして正孔輸送層3aを形成する場合、更に、アクセプタとして、芳香族カルボン酸の金属錯体及び/又は金属塩、ベンゾフェノン誘導体及びチオベンゾフェノン誘導体、フラレン類等を 10^{-3} ~10重量%の濃度でドーピングして、フリーキャリアとしての正孔を生成させることにより、低電圧駆動を可能にすることができる。

【0030】正孔輸送層3aの膜厚は、通常、10~300nm、好ましくは30~100nmである。このような膜厚の薄い正孔輸送層を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0031】また、正孔注入効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極2への付着力を改善する目的で、図4に示す如く、正孔輸送層3aと陽極2との間に正孔注入層3cを形成することも行われている。正孔注入層3cに用いられる材料としては、イオン化ポテンシャルが低く、導電性が高く、更に陽極2上で熱的に安定な薄膜を形成し得る材料が望ましく、フタロシアニン化合物やポルフィリン化合物が用いられる。このような正孔注入層3cを介在させることで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果が得られる。正孔注入層3cもまた、正孔輸送層3aと同様にしてアクセプタをドーピングすることで導電性を向上させることが可能である。

【0032】正孔注入層3cの膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~50nmである。このような膜厚の薄い正孔注入層を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0033】正孔輸送層3aの上に形成される電子輸送層3bは、電界が与えられた電極間において、陰極からの電子を効率よく正孔輸送層3aの方向に輸送することができる化合物で構成される。

【0034】電子輸送層3bに用いられる電子輸送性化

合物としては、陰極4からの電子注入効率が高く、かつ、注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。そのためには、電子親和力が大きく、しかも電子移動度が大きく、更に安定性に優れ、製造時や使用時にトラップとなる不純物が発生しにくい化合物であることが要求される。

【0035】このような条件を満たす材料としては、テトラフェニルブタジエンなどの芳香族化合物、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体、シクロペンタジエン誘導体、ペリノン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ビスチリルベンゼン誘導体、ペリレン誘導体、クマリン化合物、希土類錯体、ジスチリルピラジン誘導体、p-フェニレン化合物、チアジアゾロピリジン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ナフチリジン誘導体などが挙げられる。

【0036】これらの化合物を用いた電子輸送層3bは、一般に、電子を輸送する役割と、正孔と電子の再結合の際に発光をもたらす役割とを同時に果たすことができる。

【0037】正孔輸送層3aが発光機能を有する場合は、電子輸送層3bは電子を輸送する役割だけを果たす場合もある。

【0038】素子の発光効率を向上させるとともに発光色を変える目的で、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザ用蛍光色素をドーピングすること等も行われているが、本発明においても、上記の有機電子輸送性材料をホスト材料として各種の蛍光色素を 10^{-3} ~10モル%ドーピングすることにより、素子の発光特性をより一層向上させることができる。

【0039】電子輸送層3bの膜厚は、通常、10~200nm、好ましくは30~100nmである。

【0040】電子輸送層3bも正孔輸送層3aと同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0041】なお、図2に示すような機能分離を行わない単層型の有機発光層3としては、先に挙げたポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ〔2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン〕、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に発光材料と電子移動材料を混合した系等が挙げられる。

【0042】陰極4は、有機発光層3に電子を注入する役割を果たす。陰極4として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が好適である。陰極4の膜厚は、通常、陽極2と同程度である。

【0043】低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この陰極上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することにより、素子の安定性を増すことができる。この目的のための金属層には、アルミニウム、銀、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が用いられる。

【0044】なお、図2~4は、本発明で採用される素子本体の一例を示すものであって、本発明は、図示のもの以外に、以下に示すような層構成の素子本体に適用することができる。

【0045】陽極/正孔輸送層/電子輸送層/界面層/陰極、陽極/正孔輸送層/電子輸送層/他の電子輸送層/陰極、陽極/正孔輸送層/電子輸送層/他の電子輸送層/界面層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送層/界面層/陰極、陽極/正孔注入層/正孔輸送層/電子輸送層/他の電子輸送層/陰極

上記層構成で、界面層は陰極と有機層とのコンタクトを向上させるためのもので、芳香族ジアミン化合物、キナクリドン化合物、ナフタセン誘導体、有機シリコン化合物、有機リン化合物、N-フェニルカルバゾール骨格を有する化合物、N-ビニルカルバゾール重合体等で構成された層が例示できる。界面層の膜厚は、通常、2~100nm、好ましくは5~30nmである。界面層を設ける代わりに、有機発光層及び電子輸送層の陰極界面近傍に上記界面層の材料を50重量%以上含む領域を設けてもよい。

【0046】また、他の電子輸送層は、有機電界発光素子の発光効率を更に向上させるために、電子輸送層の上にさらに積層形成されるものであり、この電子輸送層に用いられる化合物には、陰極からの電子注入が容易で、電子の輸送能力が更に大きいことが要求される。このような電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体やそれらをポリメタクリル酸メチル(PMMA)等の樹脂に分散した系、フェナントロリン誘導体、又は、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛等が挙げられる。この他の電子輸送層の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0047】このような有機電界発光素子の安定性及び信頼性を向上させるためには、素子全体、即ち、基板上に形成された陽極、有機発光層、陰極等の層状堆積物の全体をシールする必要がある。

【0048】以下に、本発明に係るシーリングを図5を参照して説明する。なお、図5には、図4に示した構造の有機電界発光素子本体10Bの陰極4の上に保護層5を設けてシーリングした場合を例示しているが、図2、3に示す有機電界発光素子の本体10、10A、或いはその他の層構成の有機電界発光素子本体であっても良いことは言うまでもない。

【0049】図5において、保護層5は、その下の陰極

4及び有機層を保護する目的で設けられており、 SiO_x 、 GeO 、 MgO 、 Ta_2O_5 などの酸化物、 SiN_x などの窒化物、 GeS などの硫化物、 MgF_2 などのフッ化物などが用いられる。その形成方法としては、抵抗加熱による真空蒸着法、スパッタ法、電子ビーム蒸着法などが用いられる。このうち、保護層形成時のダメージを抑制する目的で真空蒸着法が多く用いられるが、低ダメージ化したスパッタ法や、真空蒸着法とスパッタ法を併用することも行われている。保護層5の厚さは、一般に100nm～10 μm とされ、膜の緻密さや応力、その他の特性や要求性能に応じて適宜決定される。

【0050】保護層5を形成した後は、基板1の周辺など特定部分に引き出した電極部分を除いて、素子部（層状堆積物）を外界から遮断する目的でシーリングを行う。シール部材は少なくともシール剤（封止剤）6と背面ガラス7から構成されており、シール剤6を基板1或いは背面ガラス7に塗布したのち両者を接触させ、シール剤6の硬化を行ってシーリングを完了する。

【0051】本発明においては、このシーリングに当り、保護層5を形成した後の基板1を大気に晒すことなくドライボックス中に採り、このシール作業を行う。

【0052】ここでいうドライボックスとは、通常の大気中に比べて環境ガス中に占める水分量（水蒸気量）が低くコントロールされた空間のことをいい、環境ガスとしては空気、窒素やアルゴンなどの不活性ガス、その他取り扱い物質と反応しないガスを用いることができる。ドライ環境にする方法としては、例えばアルゴンなどの乾燥したガスでボックス内を置換し、その後も少量ずつガスを流し続けることによりドライ環境を保つ方法がある。この方法では、露点約-10℃（約1600ppm）が可能である。更に低水分量にするには、環境ガスを循環精製させる装置を別途設置し、循環運転する方法があり、この方法によれば露点約-100℃（約0.06ppm）以下を維持することが可能である。

【0053】シール剤6としては、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂などが用いられる。いずれの樹脂においても、アクリル系、シリコン系に比べてエポキシ系樹脂が透湿性の点で優れており一般によく用いられる。シール剤6の厚みは、基板1に形成された素子（層状堆積物）の合計の厚みより厚い必要がある。このためシール部の厚みを確保する目的で、スペーサーとしてシリカビーズやガラスファイバー等がシール剤と一緒に用いられる場合がある。

【0054】また、背面の封止材としては、背面ガラス7の他に金属や樹脂などを用いても良いが、いずれの封止材においても、シール剤と同様に耐透湿性、耐酸素透過性などが要求される。封止材は、また、背面封止材の可視透過性、強度、可変性などの性質も考慮して、素子の用途に合わせて選択使用される。

【0055】次に、図1を参照して、このような有機電

界発光素子を製造するための本発明の有機電界発光素子の製造装置及びこの装置による有機電界発光素子の製造方法について説明する。

【0056】図1は本発明の有機電界発光素子の製造装置の実施の形態を示す模式図である。

【0057】図1中、21及び27はドライボックス、22～26は作業用真空室、22a～26aは搬送用真空室、22b～26bは基板及びマスク搬送用ロボットアーム、22c～27cはドライボックスと搬送用真空室又は搬送用真空室同士を連結するゲートバルブ、22d～26dは作業用真空室と搬送用真空室とを連結するゲートバルブである。

【0058】有機電界発光素子の製造に当っては、基板1上にパターニングされた陽極2が形成されたものをドライボックス21内に設置し、基板表面をUVオゾン洗浄した後、ドライボックス21内を不活性ガスで十分に置換する。次にゲートバルブ22cを開けてロボットアーム22bを用いて搬送用真空室22a内に基板を導入する。ゲートバルブ22cを閉じた後搬送用真空室22aを10⁻⁵Torr以下に真空引きし、その後ゲートバルブ22dを開けてロボットアーム22bを用いて基板を移送し、作業用真空室22内に基板を設置する。作業用真空室22ではアルゴンと酸素の混合ガスで基板表面をプラズマ処理する。次に、真空を保持したままロボットアーム22bと23bを順次用いて、ゲートバルブ22d、搬送用真空室22a、ゲートバルブ23c、搬送用真空室23a、ゲートバルブ23dを通して基板を移送し、作業用真空室23内に基板を設置する。作業用真空室23内では正孔注入層3c及び正孔輸送層3aが順次蒸着形成され、その後ロボットアーム23b、24bを順次用いて、上記と同様に基板を移送して作業用真空室24内に基板を設置する。作業用真空室24内では電子輸送層3bが蒸着形成され、その後ロボットアーム24b、25bを順次用いて、上記と同様に基板を移送して作業用真空室25内に基板を設置する。作業用真空室25内では陰極4が蒸着形成され、その後ロボットアーム25b、26bを順次用いて、上記と同様に基板を移送し、作業用真空室26内に基板を設置する。作業用真空室26内では保護層5が蒸着形成され、その後ロボットアーム26bにより基板を搬送用真空室26a内に設置し、ゲートバルブ26dを閉じ搬送用真空室26a内に不活性ガスを大気圧まで充填する。

【0059】次に、ゲートバルブ27cを開け、予め不活性ガスで満たされたドライボックス27内にロボットアーム26bを用いて基板を設置する。ドライボックス27内では、シール剤6の光硬化性樹脂を基板1上に塗布した後、背面ガラス7に接触させて有機電界発光素子本体10Bをシールする。

【0060】以上のように、この装置によれば、ドライボックス21内でUVオゾン洗浄後不活性ガスで充填さ

れてからドライボックス27でシールが完了するまで、基板は大気に晒されることはない。

【0061】このようにしてシールが完了した有機電界発光素子は、ドライボックス27から取り出され、素子駆動用の電気配線や半導体回路の実装がなされ、パネルとして完成される。

【0062】なお、図1では、作業用真空室及び搬送用真空室等で構成される移送及び処理用ユニットが5個直列に直線状に連結されているが、この連結ユニット数は必ずしも5個である必要はなく、層状堆積物数や層状堆積物の種類、その他基板の処理方法等により2以上の任意の数を連結でき、また、層状堆積物の増減や処理方法の変更等に応じて、ユニットの数を増減することも容易に行える。また、ドライボックスも必ずしも2個必要ではなく、2つの機能を1つに集約したり、一方の機能を省略することも可能である。ロボットアームは搬送用真空室に1つ以上あることが必要で、これを複数台設けた場合には、基板やマスクの移送が効率的になり、作業時間をより短縮できる。

【0063】ここでいうロボットアームとは、真空空間を基板やマスクを保持して移動できる機構のことを指し、装置の形状、基板の保持手段或いは移動手段を何ら規定するものではなく、例えば、コンベア式移動手段などとの組み合わせも可能である。

【0064】また、作業用真空室22～26における処理は、上記に説明した方法に何ら限定されず、成膜方法としては、スパッタ法、電子ビーム法など様々な処理方法を採用可能である。また、作業用真空室22における基板の処理方法としてもアルゴンガスと酸素ガスの混合ガスによるプラズマ処理法以外に、紫外線やエキシマレーザーを照射したり、特定のガスに晒して基板表面を改質する方法など様々な基板処理方法を採用できる。例えば、作業用真空室22においてプラズマ又はレーザー照射により基板の改質を行い、作業用真空室23～25において抵抗加熱による蒸着法で各有機層及び陰極を形成し、作業用真空室26においてスパッタ法により保護層を形成することもできる。また、成膜方法及び基板処理方法は、1つの作業用真空室において複数の方法を持つこともでき、それぞれの方法を用いて順次、或いは同時に成膜或いは処理することも可能である。また、ここでは下部電極として陽極をパターン形成した後の処理方法を記載したが、下部電極も図示の装置において形成することも可能である。また、陽極及び陰極の形成順も固定されたものではなく、有機層の構成に合わせて自由に選択できる。

【0065】本発明は、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれの有機電界発光素子に対しても適用可能である。

【0066】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0067】実施例1

ガラス基板として厚さ1.1mmのコーニング社製7059ガラスを用い、その上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を120nm堆積(ジオマテック社製電子ビーム成膜品;シート抵抗20Ω)し、ITO膜付きガラス基板を得た。

10 【0068】次に、図1に示す装置を用いて図5に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0069】ガラス基板1上に堆積されたITO透明導電膜を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターニングして陽極2を形成した。パターン形成したITO基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、ドライボックス21内に設置した。ドライボックス21内ではUV/オゾン洗浄を10分間行った後、ドライボックス内を窒素ガスでガス置換えし、ゲートバルブ22cを開けてロボットアーム22bにより搬送用真空室22a内に基板を導入した。ゲートバルブ22cを閉じた後、クライオポンプをも用いて搬送用真空室22a内を 1.1×10^{-6} Torr (約 1.5×10^{-4} Pa)まで真空引きした。その後、ゲートバルブ22dを開けロボットアーム22bを用いて作業用真空室22内に基板1を設置した。ゲートバルブ22dを閉じた後、 1.0×10^{-6} Torrの真空状態であった作業用真空室22内にアルゴン50%、酸素50%の混合ガスを 1.0×10^{-3} Torrになるまで導入し、プラズマ中でITO付きガラス基板1の表面を5分間処理した。その後ガスの導入を停止し、再び 1.0×10^{-6} Torrの真空状態になるまで作業用真空室22内を真空引きした。

40 【0070】次に、ゲートバルブ22dを開けロボットアーム22bを用いて基板1を作業用真空室22から搬送用真空室22a内に移送し、ゲートバルブ22dを閉じた後ゲートバルブ23cを開けて、ロボットアーム22b及びロボットアーム23bを用いて基板1を搬送用真空室23a内に移送し、ゲートバルブ23cを閉じた。基板1が搬送用真空室22aから23aに移送される間、搬送用真空室22a、23a内は 1.0×10^{-6} Torrの真空状態に保たれていた。

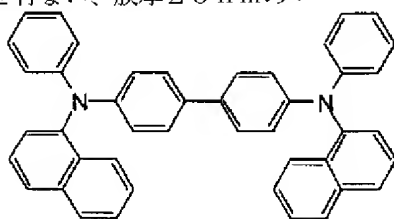
50 【0071】次に、ゲートバルブ23dを開けて、ロボットアーム23bを用いて作業用真空室23内に基板1を設置した。この際、基板1は予め配置されていた金属マスクの上に設置され、基板1上の陽極取り出し用の部分は金属マスクによりカバーされるようにした。次に、ゲートバルブ23dを閉じ、作業用真空室23内に配置

されたモリブデンボートに入れた以下に示す銅フタロシアニン(H1)(結晶形はβ型)を加熱して蒸着を行った。真空度 1.1×10^{-6} Torr(約 1.5×10^{-4} Pa)、蒸着時間1分で蒸着を行ない、膜厚20nmの*

*正孔注入層3cを得た。

【0072】

【化1】

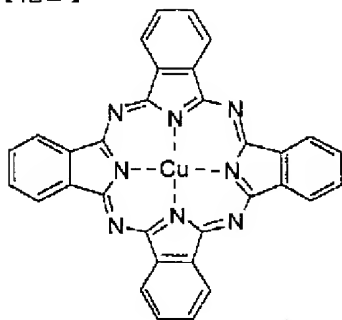


(H1)

【0073】次に、作業用真空室23内に配置されたセラミックスるつぽに入れた、以下に示す、4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(H2)をるつぽの周囲のタantal線ヒーターで加熱して正孔注入層3cの上に積層した。この時のるつぽの温度は、230~240℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度 8×10^{-7} Torr(約 1.1×10^{-4} Pa)、蒸着時間1分50秒で膜厚60nmの正孔輸送層3aを得た。

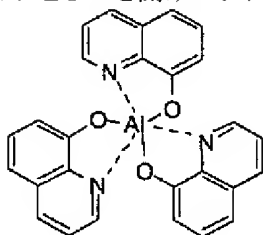
【0074】

【化2】



(H2)

【0075】次に、ゲートバルブ23dを開けロボット※



(E1)

【0077】なお、上記の正孔注入層3c、正孔輸送層3a及び電子輸送層3bを真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。

【0078】次に、ゲートバルブ24dを開けロボットアーム24bを用いて基板1を作業用真空室24から搬送用真空室24a内へ移送し、ゲートバルブ24dを閉じた後ゲートバルブ25cを開けて、ロボットアーム24b及びロボットアーム25bを用いて基板1を搬送用真空室25a内へ移送し、ゲートバルブ25cを閉じた。その後ゲートバルブ25dを開けて、ロボットアーム25bを用いて作業用真空室25内に基板1を設置し★50

※アーム23bを用いて基板1を作業用真空室23から搬送用真空室23a内へ移送し、ゲートバルブ23dを閉じた後ゲートバルブ24cを開けて、ロボットアーム23b及びロボットアーム24bを用いて基板1を搬送用真空室24a内へ移送し、ゲートバルブ24cを閉じた。その後、ゲートバルブ24dを開けて、ロボットアーム24bを用いて作業用真空室24内に基板1を設置した。この際、基板1は予め配置されていた金属マスクの上に設置され、基板1上の陽極取り出し用の部分は金属マスクによりカバーされるようにした。次にゲートバルブ24dを閉じ、作業用真空室24内にて、発光機能を有する電子輸送層3bの材料として、以下の構造式で示すアルミニウムの8-ヒドロキシキノリン錯体A1

(C_9H_6NO)₃(E1)を上記正孔輸送層3aの上に同様にして蒸着を行った。この時のるつぽの温度は310~320℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度は 9×10^{-7} Torr(約 1.2×10^{-4} Pa)、蒸着時間は2分40秒で、蒸着された電子輸送層3bの膜厚は75nmであった。

30 【0076】

【化3】

40★た。この際、基板1は予め配置されていた陰極蒸着用の金属マスクの上に設置され、2mm幅のストライプ状シャドーマスクを、パターン化された陽極2のITOストライプとは直交するように基板1に密着させてた。

【0079】次に、ゲートバルブ25dを閉じ、作業用真空室25内にて、陰極4として、マグネシウムと銀の合金電極を2元同時蒸着法によって膜厚100nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 1×10^{-5} Torr(約 1.3×10^{-3} Pa)、蒸着時間3分10秒で行った。また、マグネシウムと銀の原子比は10:1.2とした。更に続いて、作業用真

空室25内において、モリブデンボートを用いてアルミニウムを100nmの膜厚でマグネシウム・銀合金膜の上に積層して陰極4を完成させた。アルミニウム蒸着時の真空度は 2.3×10^{-5} Torr (約 3.1×10^{-3} Pa)、蒸着時間は1分40秒であった。以上のマグネシウム・銀合金とアルミニウムの2層型陰極の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0080】次に、ゲートバルブ25dを開けロボットアーム25bを用いて基板1を作業用真空室25から搬送用真空室25a内に移送し、ゲートバルブ25dを閉じた後ゲートバルブ26cを開けて、ロボットアーム25b及びロボットアーム26bを用いて基板1を搬送用真空室26a内に移送し、ゲートバルブ26cを閉じた。その後ゲートバルブ26dを開けて、ロボットアーム26bを用いて作業用真空室26内に基板1を設置した。この際、基板1を予め配置されていた保護層蒸着用の金属マスクの上に密着して設置した。次に、ゲートバルブ26dを閉じ、作業用真空室26内にて、保護層5として、酸化ケイ素(SiO_x ; $x=1.0 \sim 2.0$)を膜厚1000nmとなるように蒸着した。蒸着はモリブデンボートを用いて、真空度 1×10^{-5} Torr (約 1.3×10^{-3} Pa)、蒸着時間3分40秒で行った。この蒸着時の基板温度は室温に保持した。これにより、陽極及び陰極の取り出し部分を除いた素子部は保護層5によりカバーされた。

【0081】次に、ゲートバルブ26dを開けロボットアーム26bを用いて基板1を作業用真空室26から搬送用真空室26a内に移送し、ゲートバルブ26dを閉じた後、搬送用真空室26a内に窒素を導入し大気圧とした。

【0082】その後、ゲートバルブ27cを開けて、予め窒素ガスで満たされていたドライボックス27内にロボットアーム26bを用いて基板1を設置した。次に、シール剤6としてスリーボンド社製の光硬化性樹脂(30Y-184)を、有機電界発光素子本体10Bの基板1上のシール部に、幅0.5mmでディスペンスした。その後、予めシール部のサイズにカットされた背面ガラス7を、シール剤6が塗付された部分に設置し、ガラス基板1と背面ガラス6が密着するように50g/cm²の圧力を30秒間かけた。

【0083】次に、シール剤6が塗付された部分に紫外光(波長365nm)を4.2J/cm²照射し、光硬化性樹脂を硬化させ、シールを完了させた。硬化の際には、紫外線及び熱による素子の劣化を防ぐためにシール部以外の部分は遮光した。

【0084】その後、ドライボックス27に設けられた取り出し室から素子を取り出し、2mm×2mmのサイズの有機電界発光素子を得た。

【0085】得られた有機電界発光素子の陽極2にプラス、陰極4にマイナスの直流電圧を印加して発光させ、

発光特性を測定した。電流密度15mA/cm²の電流を素子に流し続けたときの発光輝度の初期値に対する時間変化を図6に示す。

【0086】本実施例による有機電界発光素子の通電初期の発光輝度は9250cd/m²であった。10000時間経過後の発光輝度は8650cd/m²となり、初期値に対する相対輝度は0.935であり輝度の低下は小さかった。

【0087】比較例1

10 比較のために、実施例1で製造した有機電界発光素子と同じ層構成の有機電界発光素子を別の方法で作製した。

【0088】即ち、複数の作業用真空室が連結することなく独立した装置を用いて、電子輸送層3bの形成後と保護層5の形成後の2回にわたり、基板1を作業用真空室から大気中に一旦出して次の工程に移したことを除き、他は実施例1と同様の条件で有機電界発光素子を作製した。

【0089】得られた有機電界発光素子は、層の構成、材質、膜厚及び外観は実施例1のものと同一であった。

20 【0090】この有機電界発光素子について、実施例1と同様の方法で発光輝度の測定を行い、発光輝度の初期値に対する時間変化を図6に示した。

【0091】本比較例の有機電界発光素子は、通電初期の発光輝度は9100cd/m²であり、実施例1のものと大きな差はなかった。しかしながら、10000時間経過後の発光輝度は5105cd/m²で、初期値に対する相対輝度は0.561となり、また、10000時間後には発光輝度の測定が不可能なほど光らなくなった。

30 【0092】比較例2

比較のために、実施例1で製造した有機電界発光素子と同じ層構成の有機電界発光素子を更に別の方法で作製した。

【0093】即ち、1つの搬送用真空室の周囲に複数の作業用真空室が連結された装置を用いて、保護層5の形成後に基板1を作業用真空室から大気中に一旦出して次のシール工程に移したことを除き、他は実施例1と同様の条件で有機電界発光素子を作製した。

40 【0094】得られた有機電界発光素子は、層の構成、材質、膜厚及び外観は実施例1のものと同一であった。

【0095】有機電界発光素子について、実施例1と同様の方法で発光輝度の測定を行い、発光輝度の初期値に対する時間変化を図6に示した。

【0096】本比較例の有機電界発光素子は、通電初期の発光輝度は9150cd/m²であり、実施例1のものと大きな差はなかった。しかしながら、10000時間経過後の発光輝度は6680cd/m²で、初期値に対する相対輝度は0.73となり比較例1よりは輝度の低下が小さかったものの、実施例1に比べると輝度の低下が大きかった。

【0097】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、有機電界発光素子の製造に当り、陽極のパターン形成後からシーリングまでの各工程及びその移行工程も含めて一貫して基板を大気に晒すことなく実施することで、各層状堆積物が大気中の水分や酸素に接触するのを防止して、発光特性及び発光寿命特性に優れた有機電界発光素子を生産性良く、かつ低コストで提供することができる。

【0098】本発明で製造される有機電界発光素子は、フラットパネル・ディスプレイ（例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ）や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機の光源、演奏ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が期待され、その技術的価値は極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機電界発光素子の製造装置の実施の形態を示す模式的断面図である。

【図2】本発明で製造される有機電界発光素子本体の一実施例を示す模式的断面図である。

【図3】本発明で製造される有機電界発光素子本体の他の実施例を示す模式的断面図である。

【図4】本発明で製造される有機電界発光素子本体の別の実施例を示す模式的断面図である。

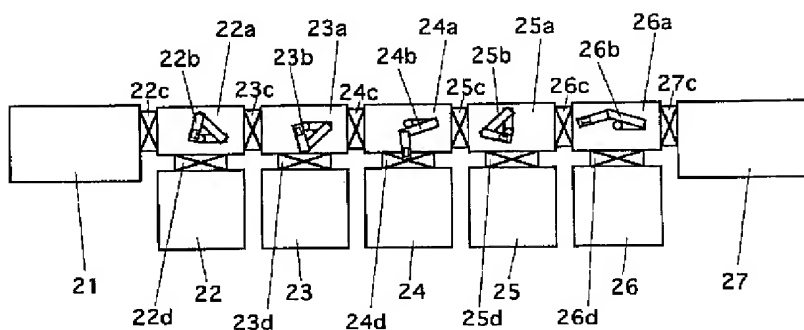
【図5】本発明で製造される有機電界発光素子の実施例を示す模式的断面図である。

【図6】実施例1及び比較例1，2における有機電界発光素子の初期発光輝度に対する相対発光輝度の駆動発光時間依存性を示すグラフである。

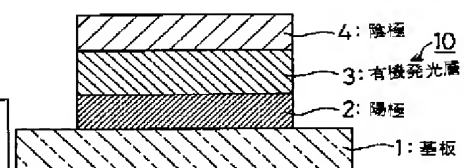
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機発光層
- 3a 正孔輸送層
- 3b 電子輸送層
- 3c 正孔注入層
- 4 陰極
- 5 保護層
- 6 シール剤
- 7 背面ガラス
- 10, 10A, 10B 有機電界発光素子本体
- 21, 27 ドライボックス
- 22, 23, 24, 25, 26 作業用真空室
- 22a, 23a, 24a, 25a, 26a 搬送用真空室
- 22b, 23b, 24b, 25b, 26b ロボットアーム
- 22c, 23c, 24c, 25c, 26c, 27c ゲートバルブ
- 22d, 23d, 24d, 25d, 26d ゲートバルブ

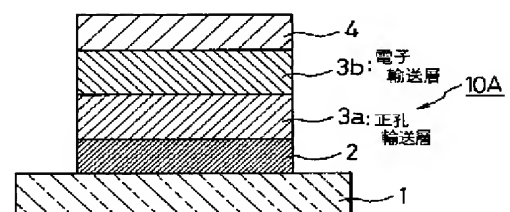
【図1】



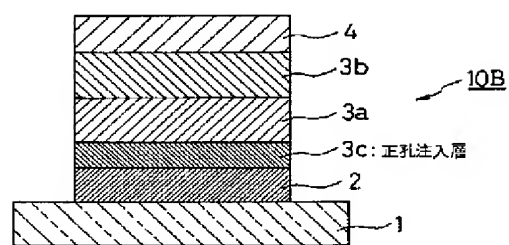
【図2】



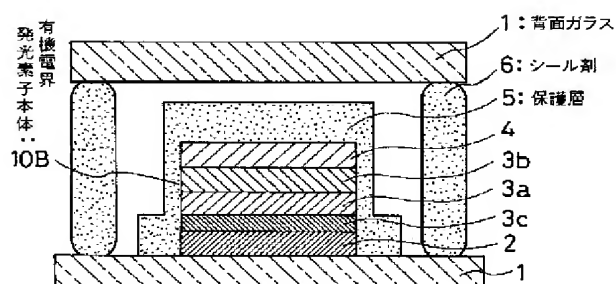
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

